

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Gottlieb-Georg LINDNER, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: SILICA BY PRECIPITATION AT CONSTANT ALKALI NUMBER, AND ITS USE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY
GERMANY

APPLICATION NUMBER
101 12 441.4

MONTH/DAY/YEAR
MARCH 15, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT IB 304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Richard L. Treanor

Registration No. 36,379



22850

Docket No. 215150US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

INVENTOR(S) Gottlieb-Georg LINDNER, et al.

SERIAL NO: New Application

FILING DATE: Herewith

FOR: SILICA BY PRECIPITATION AT CONSTANT ALKALI NUMBER, AND ITS USE

1017 U.S. PTO
10/079479
02/22/02

FEE TRANSMITTAL

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE	CALCULATIONS
TOTAL CLAIMS	20 - 20 -	0	× \$18 =	\$0.00
INDEPENDENT CLAIMS	3 - 3 -	0	× \$84 =	\$0.00
<input type="checkbox"/> MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (If applicable)			+ \$280 =	\$0.00
<input checked="" type="checkbox"/> LATE FILING OF DECLARATION			+ \$130 =	\$130.00
			BASIC FEE	\$740.00
			TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS	\$870.00
<input type="checkbox"/> REDUCTION BY 50% FOR FILING BY SMALL ENTITY				\$0.00
<input type="checkbox"/> FILING IN NON-ENGLISH LANGUAGE			+ \$130 =	\$0.00
<input type="checkbox"/> RECORDATION OF ASSIGNMENT			+ \$40 =	\$0.00
			TOTAL	\$870.00

- ☐ Please charge Deposit Account No. 15-0030 in the amount of \$0.00. A duplicate copy of this sheet is enclosed.
- ☒ A check in the amount of \$870.00 to cover the filing fee is enclosed.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required for the papers being filed herewith and for which no check is enclosed herewith, or credit any overpayment to Deposit Account No. 15-0030. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Date: 2/22/02

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Richard L. Treanor

Registration No. 36,379



22850

Tel: (703) 413-3000
Fax: (703) 413-2220
(OSMIN 10-01)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 12 441.4
Anmeldetag: 15. März 2001
Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Kieselsäure durch Fällung mit konstanter
Alkalizahl und deren Verwendung
IPC: C 01 B, A 23 K, C 11 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Juli 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kieselsäure durch Fällung mit konstanter Alkalizahl und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Kieselsäuren erhältlich durch saure Fällung von Alkalisilikaten unter konstanter Alkalizahl und deren Verwendung als Trägerkieselsäuren.

5

Fällungskieselsäuren als Trägermaterial insbesondere für Vitamin E-Acetat oder Cholinchlorid sind lange bekannt. So ist zum Beispiel in EP 0 937 755 beschrieben, wie eine Fällungskieselsäure durch eine pH-kontrollierte Fällungsreaktion hergestellt und anschließend sprühgetrocknet wird. Eine so hergestellte Fällungskieselsäure ist besonders zur Adsorption von flüssigen Wirkstoffen wie z. B. Cholinchloridlösung oder Vitamin E verwendbar.

10

In DE 198 60 441 ist offenbart, wie ein Wirkstoffadsorbat aus einer Fällungskieselsäure und einem Wirkstoff hergestellt werden kann, in dem eine Kieselsäuresuspension gemeinsam mit einem oder mehreren Wirkstoffen in eine mit Heißluft erzeugte Wirbelschicht eingesprüht oder eingedüst wird.

15

Es ist ebenfalls möglich, hydrophobe Fällungskieselsäuren zu diesen Zwecken zu verwenden, so beschrieben in DE 198 25 687.

20 Bei der Verwendung als Träger sind folgende Eigenschaften von Kieselsäuren wichtig:

Adsorptionskapazität, eine gute Saugkinetik und geringer Feinstaubanteil. Auf Grund gestiegener Sicherheitsansprüche und dem Bedürfnis, immer höher konzentrierte Adsorbate herzustellen, sind daher Trägerkieselsäuren gefragt, die einen sehr geringen Feinstoffanteil bei gleichzeitig gesteigener Adsorptionsfähigkeit aufweisen. Die bekannten Kieselsäuren besitzen in der Regel keine ausgeprägte Saugcharakteristik für polare Verbindungen. Da Kieselsäuren häufig als Trägermaterial für polare Verbindungen wie z. B. Cholinchlorid, Propion- oder Ameisensäure eingesetzt werden, ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Kieselsäure bereitzustellen, die ein besonders gutes Saugverhalten bezüglich polarer Verbindungen besitzt.

25

30 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Herstellung der Fällungskieselsäuren bei einer konstanten Alkalizahl Produkte erhalten werden können, die eine gute Saugcharakteristik

für polare Verbindungen aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Silikaten durch

- Vorlegen von wässriger Silikatlösung
- 5 - gleichzeitiges Zudosieren einer wässrigen Silikatlösung und einer Lewis und/oder Brønsted-Säure
- Rücksäuern bis zu einem pH von 7-3,0
- Filtration
- Trocknung,

10 wobei die Zudosierung der wässrigen Silikatlösung und der Lewis und/oder Brønsted-Säure unter Aufrechterhaltung einer konstanten Alkalizahl von mindestens 1 erfolgt.

Die hohe Alkalizahl der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Fällungskieselsäuren bedingt eine hohe Silanolgruppendichte und verbessert damit eine hohe
15 Aufnahmekraft für polare Absorbate.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren oder Silikate als Trägermaterial für z. B. Futtermitteladditive, chemische Zwischenprodukte oder in der Waschmittelindustrie.

20

Es ist möglich, das vor oder während der gleichzeitigen Zugabe von wässriger Silikatlösung und Säure ein Elektrolyt zugegeben wird.

Elektrolyte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Metallsalze oder deren wässrige Lösungen, die nicht in das amorphe SiO_2 -Gerüst eingebaut werden, wie z. B. Na, K, Rb, Ba
25 jeweils als Sulfat, Acetat, Halogenid oder Carbonat. Der Anteil des Elektrolyten beträgt 0,01 – 26 Gew.-% (gerechnet als Metallion).

Es ist ebenso möglich, Metallsalze oder deren Lösungen zur Fällungsmischung zu geben, die in das SiO_2 -Gerüst eingebaut werden, d. h. es werden Silikate erhalten. Der Anteil dieser Metall-
30 Ionen kann zwischen 1 und 50, bevorzugt 10 Gew.-% liegen, gängige Ionen sind Al, Zr, Ti, Fe, Ca und Mg.

Es sind Herstellverfahren für Fällungskieselsäuren bekannt, bei denen ein konstanter pH-Wert eingehalten wird. Eine Fällungsreaktion bei konstanter Alkalizahl bedeutet dagegen, dass die Konzentration der frei verfügbaren Natriumionen konstant gehalten wird.

- 5 Durch die Säure-Base-Reaktionen bei der Fällung von Wasserglas mit Schwefelsäure werden einerseits Natriumionen als Natriumsulfat freigesetzt, andererseits werden Natriumionen in die sich bildenden Silikatagglomerate eingebaut.

10 Da diese beiden Reaktionen kinetisch unabhängig voneinander ablaufen, haben Fällungen bei konstantem pH einen anderen Verlauf als die erfindungsgemäß durchgeführten Fällungen.

Analog verändert sich bei einer Fällungsreaktion mit konstanter Alkalizahl der pH-Wert: So sinkt zum Beispiel bei einer konstanten Alkalizahl von 30 der pH-Wert von ca. 10,35 auf Werte zwischen 8 und 10, je nach Dauer der Fällungsreaktion (gleichzeitige Zugabe von
15 alkalischer Silikatlösung und Säure). Je länger eine solche Fällungsreaktion dauert, desto niedriger ist der pH-Wert am Ende der Reaktion. Vermutlich ist hierfür die Einlagerung von Natriumionen in die Kieselsäurestruktur verantwortlich.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden bei einer Alkalizahl von mindestens 1,
20 insbesondere mindestens 15, bevorzugt bei einer Alkalizahl von 15 bis 60, besonders bevorzugt bei einer Alkalizahl von 25 bis 50, ganz besonders bevorzugt bei einer Alkalizahl von 30 bis 40 hergestellt, wobei die Alkalizahl während der Fällungsreaktion konstant gehalten wird.

Zur Bestimmung der Alkalizahl (AZ) wird der Verbrauch an Salzsäure bei einer direkten
25 potentiometrischen Titration der Fällungssuspension bei einem pH von 8,3, d. h. dem Umschlagpunkt von Phenolphthalein gemessen. Der Verbrauch an Salzsäure ist ein Maß für den freien Alkaligehalt der Lösung bzw. der Suspension. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes wird diese Messung bei 40 °C und nach einer Wartezeit von 15 Minuten durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Meßvorschrift findet
30 sich in den Beispielen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Daten:

	BET-Oberfläche	50 bis 700 m ² /g mit den Vorzugsbereichen 100-300 m ² /g, 150-220 m ² /g, 180-210 m ² /g
5	DBP-Aufnahme	100 bis 450 g/100 g mit den Vorzugsbereichen 250-450 g/100 g, 280-450 g/100 g
	Cholinchloridaufnahme	50 bis 400 g/100 g mit den Vorzugsbereichen 240-400 g/100 g, 280-400 g/100 g (75 Gew.-% wässrige Lösung)
	CTAB-Oberfläche	50-350 m ² /g mit den Vorzugsbereichen 100-250 m ² /g, 130-200 m ² /g.

wobei das Verhältnis der DBP-Aufnahme zur Cholinchloridaufnahme als Maß zur Adsorption eines unpolaren und eines polaren Stoffes, kleiner 1,07, bevorzugt kleiner 1,05, ganz besonders bevorzugt kleiner 1,03 ist.

Da Kieselsäuren oder Silikate unterschiedliche Affinitäten zu hydrophoben, d. h. unpolaren und hydrophilen, d. h. polaren Verbindungen besitzen, sind zwei Meßwerte zur vollständigen Charakterisierung dieser Eigenschaft notwendig. Als Maß für eine Affinität von Kieselsäuren zu hydrophoben Verbindungen wird die DBP-Zahl, als Maß für die Affinität von Kieselsäuren zu hydrophilen Verbindungen wird die Cholinchlorid-Aufnahme herangezogen. Das Verhältnis dieser Werte DBP-/Cholinchloridaufnahme spiegelt somit eine neue Stoffeigenschaft wieder.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren oder Silikate können zusätzlich durch die modifizierte Searszahl gekennzeichnet sein. Die modifizierte Searszahl wird mit den in den Beispielen/Methoden beschriebenen Verfahren bestimmt und kann größer 20, bevorzugt größer 25, besonders bevorzugt größer 28 sein.

Bevorzugte wässrige Silikatlösung ist Natriumsilikatlösung, als Brønsted-Säure kann Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure oder Essigsäure eingesetzt werden. Als Lewis-Säure können Al³⁺-Ionen z. B. als Sulfat verwendet werden.

Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgt gemäß ISO 5794/1, Annex D, die der CTAB-

Oberfläche gemäß ASTM D 3765-92, die DBP-Aufnahme gemäß der im Anhang beschriebenen Vorschrift.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fällungskieselsäuresuspensionen werden in üblicher Weise filtriert und der Filterkuchen mit Wasser gewaschen. Der so erhaltene Filterkuchen wird ggf. verflüssigt und mit dem üblichen Trocknungsverfahren, wie Drehrohrofen, Büttner Trockner, Spin-Flash-Trockner, Puls-Combustion-Trockner, Sprühtrockner oder im Düsenturm getrocknet. Die weitere rein physikalische Behandlung durch Granulation und/oder Vermahlung ist ebenfalls möglich. Ebenso möglich ist eine Hydrophobierung oder eine Belegung mit Wachsen.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren oder Silikate können insbesondere als Träger für Futtermitteladditive wie z. B. Ameisensäure, Propionsäure, Milchsäure, Phosphorsäure, Cholinchloridlösung oder Pflanzenextrakten zum Beispiel Tagetesextrakt verwendet werden.

15

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren als Trägermaterial für chemische Zwischenprodukte wie Melaminharze oder Lackadditive oder in der Waschmittelindustrie als Träger für Duftstoffe oder Detergentien verwendet werden.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren oder Silikate, als Füllstoff in Elastomeren/Kunststoffen, Batterieseparatoren, Zahnpasten, Katalysatorträgern oder als Flockungshilfsmittel verwendet werden.

Die folgenden Beispiele und Messvorschriften sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang einzuschränken.

Beispiele

Allgemeine Versuchsvorschrift: (Beispiel 1 – 8)

In einem Fällbehälter mit einem Fassungsvermögen von 2m^3 (betrifft alle TV=Technikums-Versuche; LV: 40l ; BV: 80m^3) wird Wasser vorgelegt und eine bestimmte Menge von Wasserglas=Natriumsilikatlösung zudosiert. Die Werte für die Dichte der Natriumsilikatlösung, Schwefelsäure, des SiO_2 -Gehalts, Na_2O -Gehalts, Temperatur und die Alkalizahl (AZ-Zahl) sind den Tabellen zu entnehmen. Nach Erreichen der Solltemperatur werden Natriumsilikatlösung und Schwefelsäure zudosiert. Hiernach wird mit gleichbleibender Dosiergeschwindigkeit weiter Schwefelsäure zudosiert, bis ein pH-Wert von 3,5 erreicht wird. Die Suspension mit dem beschriebenen Feststoffgehalt wird über Filterpressen (Membranfilterpressen) filtriert und anschließend für die Trocknung aufbereitet. Die Verflüssigung des Filterkuchens erfolgt durch Zugabe von Schwefelsäure unter Einsatz eines Scheraggregates bis zur gewünschten Viskosität und pH-Wert. Anschließend wird die Speise getrocknet.

Abkürzungsverzeichnis

AZ = Alkalizahl

WGL-Vorlage = Wasserglasvorlage = Vorlage an Natriumsilikatlösung

WGL = Wasserglas

VA = Zeitpunkt, an dem die Viskosität deutlich zunimmt, auch als Gelpunkt bezeichnet

Fc = Fällgeschwindigkeit in $[\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})]$, definiert durch

$$\frac{\text{ml/min (Säurezufluß)} \cdot \text{mol/l (Molarität der Säure)}}{\text{l (Vorlage)}}$$

% TS-Speise = % Feststoffanteil in der Trocknerspeise

GV-Din = Glühverlust nach DIN

LF = Leitfähigkeit

CC-Aufnahme = Cholinchloridaufnahme

Beispiel	1	2	3	4
Versuchs-Nr.	7508	7504	7487	7491
AZ	30	40	40	40
Wasservorlage (l)	1359	1220	1314	1220
WGL-Vorlage (l)	145,3	186,1	197,6	184,1
Temperatur (°C)	85	85	85	85
WGL dosiert (l)	344,2	211,4	247,9	249,2
Säure dosiert (l)	26,32	16,42	19,32	20,15
VA (min)	22,50	37,00	38,50	41,00
Falldauer (min)	60	55	55	65
Rücksäuerungsmenge (l)	20,00	22,30	25,11	22,86
Rücksäuerungszeit (min)	21		39	156
fc	5,52	4,01	4,39	4,17
g/l (Feststoffgehalt in der Erdsuspension)	94,8	92,5	97,7	99,2
Wasserglas-Analytik				
Dichte (g/ml)	1,346	1,346	1,349	1,349
% SiO ₂	27,2	27,2	27,3	27,3
% Na ₂ O	7,99	7,99	8,08	8,08
Schwefelsäure (mol/l-H ₂ SO ₄)	18,14	18,14	18,14	18,14
Trockner	Düsenturm-trockner	Düsenturm-trockner	Düsenturm-trockner	Düsenturm-trockner
pH-Speise	3,9	3,8	3,8	3,8
Viskosität (mPa*s)	40	75	110	120
% TS-Speise	17,3	18,3	19,7	20,3

Beispiel	1	2	3	4
Analytik				
GV-Din (%)	5,2	4,9	4,9	4,9
Wasser (%)	6,2	5,3	6,3	6,0
pH-Wert	6,5	6,5	6,9	6,1
LF ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	610	600	550	650
N ₂ -Oberfläche (m^2/g)	199	189	167	165
CTAB-Oberfläche (m^2/g)	148	127	120	113
DBP-Zahl ($\text{g}/100 \text{ g}$) (korrigiert, d. h. auf wasserfreies Material)	279	281	270	270
Sears-Zahl (V2)	31,3	30,9	29,4	29,5
CC-Aufnahme	276	282	270	275
Verhältnis DBP-/CC- Aufnahme	1,0109	0,9965	1,0000	0,9818

Beispiel	5	6	7	8
Versuchs-Nr.	7397	7362	7370	7420
AZ	20	30	30	40
Wasservorlage (l)	1651	1499	1459	1224
WGL-Vorlage (l)	108,4	148,8	148,8	185,3
Temperatur (°C)	85	85	85	85
WGL dosiert (l)	345,0	441,8	542,5	224,4
Saure dosiert (l)	28,40	36,00	32,78	18,44
VA (min)	24,75	27,75	27,25	40,25
Fälldauer (min)	40	65	60	60
Rücksäuerungsmenge (l)	20,42	28,41	24,70	26,37
Rücksäuerungszeit (min)	41	63	56	94
fc	7,21	5,96	6,03	3,86
g/l (Feststoffgehalt in der Erdsuspension)	79,3	104,0	100,0	92,5
Wasserglas-Analytik				
Dichte (g/ml)	1,346	1,348	13,48	1,351
% SiO ₂	27,4	27,2	27,2	27,6
% Na ₂ O	8,03	8,02	8,02	8,01
Schwefelsäure (mol/l-H ₂ SO ₄)	18,87	17,74	17,64	17,70
Trockner	Düsenturm-trockner	Düsenturm-trockner	Düsenturm-trockner	Düsenturm-trockner
pH-Speise	3,6	3,6	3,4	3,6
Viskosität (mPa*s)	75	60	33	90
% TS-Speise	16,3	16,9	15,3	19,8

Beispiel	5	6	7	8
Analytik				
GV-Din (%)	5,1	5,3	5,8	5,6
Wasser (%)	5,8	6,2	5,0	5,9
pH-Wert	6,8	6,7	6,3	6,6
LF ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	490	510	530	550
N ₂ -Oberfläche (m^2/g)	240	175	185	137
CTAB-Oberfläche (m^2/g)	200	135	148	115
DBP-Zahl (g/100 g) (korrigiert, d. h. auf wasserfreies Material)	247	293	292	276
Sears-Zahl (V2)	31,0	31,5	30,8	28,5
CC-Aufnahme	233	285	294	279
Verhältnis DBP-/CC- Aufnahme	1,0601	1,0281	0,9932	0,9892

Beispiel	Hubersil 5170 9	HiSil SC72 10	Sipernat 22 11	Sipernat 2200 12
Versuchs-Nr				
AZ				
Wasservorlage (l)				
WGL-Vorlage (l)				
Temperatur (°C)				
WGL dosiert (l)				
Saure dosiert (l)				
VA (min)				
Falldauer (min)				
Rücksäuerungsmenge (l)				
Rücksäuerungszeit (min)				
fc				
g/l (Feststoffgehalt in der Erdsuspension)				
Wasserglas-Analytik				
Dichte (g/ml)				
% SiO ₂				
% Na ₂ O				
Schwefelsäure (mol/l-H ₂ SO ₄)				
Trockner	Granulation	Düsenturm-trockner	Sprühtrockner	Düsenturm-trockner
pH-Speise				
Viskosität (mPa * s)				
% TS-Speise				

Beispiel	Hubersil 5170 9	HiSil SC72 10	Sipernat 22 11	Sipernat 2200 12
Analytik				
GV-Din (%)				
Wasser (%)	6,0	5,7	5,0	5,0
pH-Wert				
LF ($\mu\text{S}/\text{cm}$)				
N_2 -Oberfläche (m^2/g)				
CTAB-Oberfläche (m^2/g)				
DBP-Zahl (g/100 g) (korrigiert, d. h. auf wasserfreies Material)	204	311	270	255
Sears-Zahl (V2)	18,4	23,5		
CC-Aufnahme	165	270	235	231
Verhältnis DBP-/CC- Aufnahme	1,2364	1,1519	1,149	1,1039

Bestimmung der modifizierten Sears-Zahl von Kieselsäuren, Silikaten und hydrophoben Kieselsäuren

1. Anwendung

- 5 Durch Titration mit 0.1 N KOH im Bereich von pH 6 bis pH 9 lassen sich freie OH-Gruppen erfassen.

2. Geräte

- 2.1 Präzisionswaage auf 0.01 g genau
- 2.2 Memotitrator DL 70, Fa. Mettler,
10 ausgerüstet mit 10 ml und 20 ml Burette, 1 pH-Elektrode sowie 1 Pumpe (z. B. NOUVAG-Pumpe, Typ SP 40/6)
- 2.3 Drucker
- 2.4 Titriergefäß 250 ml Fa. Mettler
- 15 2.5 Ultra-Turrax 8000-24000 UpM
- 2.6 Thermostatisiertes Wasserbad
- 2.7 2 Dispenser 10-100 ml zur Dosierung von Methanol bzw. entionisiertem Wasser
- 2.8 1 Dispenser 10-50 ml zur Dosierung von entionisiertem Wasser
- 2.9 1 Messzylinder 100 ml
- 20 2.10 IKA Universalmühle M 20

3. Reagenzien

- 3.1 Methanol p.A.
- 3.2 Natriumchlorid-Lösung, (250 g NaCl p. a. in 1000 ml entionisiertem Wasser)
- 25 3.3 0.1 N Salzsäure
- 3.4 0.1 N Kalilauge
- 3.5 entionisiertes Wasser
- 3.6 Pufferlösungen pH 7 und pH 9

30

4. Durchführung

4.1 Probenvorbereitung

Ca. 10 g Probe werden 60 Sekunden in der IKA-Universalmühle M 20 gemahlen.

Wichtig: Da nur sehr fein vermahlene Proben zu reproduzierbaren Ergebnissen führen, müssen diese Bedingungen genau eingehalten werden.

5

4.2 Durchführung der Analyse

4.2.1 2.50 g der nach Punkt 4.1. vorbereiteten Probe in ein 250 ml Titriergefäß einwiegen.

4.2.2 60 ml Methanol p. A. zudosieren.

4.2.3 Nach vollständiger Benetzung der Probe 40 ml entionisiertes Wasser zugeben.

4.2.4 Mittels Ultra Turrax 30 Sekunden bei einer Drehzahl von ca. 18000 UpM dispergieren.

4.2.5 Mit 100 ml entionisiertem Wasser die am Gefäßrand und Rührer anhaftenden Probepartikel in die Suspension spülen.

15

4.2.6 Probe in einem thermostatisiertem Wasserbad auf 25 °C temperieren (mindestens 20 Minuten).

4.2.7 pH-Elektrode mit den Pufferlösungen pH 7 und pH 9 kalibrieren.

4.2.8 Probe wird nach der Methode S 911 im Memotitrator DL 70 titriert. Bei nicht eindeutigen Titrationsverlauf wird nachträglich eine Doppelbestimmung durchgeführt.

20

Als Ergebnisse werden ausgedruckt:

pH

25

V_1 in ml/5 g

V_2 in ml/5 g

Prinzip:

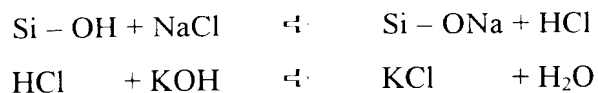
Zunächst wird der Ausgangs-pH-Wert der Suspension gemessen, danach wird je nach Ergebnis mit KOH bzw. HCl der pH-Wert auf 6 eingestellt. Danach werden 20 ml

30

NaCl-Lösung zudosiert. Mit 0.1 N KOH wird dann die Titration bis zum pH-Wert 9 fortgesetzt.

Sears-Zahlen:

5



5. Berechnung

10

$$V_1 = \frac{V * 5}{E}$$

15

$$V_2 = \frac{V * 5}{E}$$

$$V_1 = \text{ml KOH bzw. ml HCl bis pH 6} / 5 \text{ g Substanz}$$

$$V_2 = \text{ml KOH-Verbrauch bis pH 9} / 5 \text{ g Substanz}$$

$$E = \text{Einwaage}$$

20

6. Anlage

Titrationbedingungen für Analyse S 911 am Memotitrator DL 70.

25 Bestimmung der Alkalizahl:

Als Alkalizahl-Bestimmung, im nachfolgenden kurz AZ-Bestimmung genannt, versteht man den Säureverbrauch Salzsäure bei einer direkten potentiometrischen Titration von alkalischen Vorlagen bzw. Suspensionen bis zu einem pH-Wert von 8,3 (historisch gesehen: pH 8,3 entspricht dem Umschlagspunkt von Phenolphthalein); man erfaßt hiermit den freien

30 Alkaligehalt der Lösung bzw. Suspension.

Das pH-Gerät wird bei Raumtemperatur kalibriert, die Einstab-Meßkette auf 40°C abgeglichen und der Probenansatz dann auf 40 °C temperiert, um nach erreichter Temperatur die Titration durchzuführen.

- 5 Aufgrund eines sich erst langsam einstellenden Gleichgewichts zwischen der Kieselsäure / dem Silikat bei dem vorgegebenen pH-Wert – hier 8,3 – bedarf es einer Wartezeit bis zum entgültigen Ablesen des Säureverbrauchs. Es stellte sich durch umfangreiche Untersuchungen heraus, dass für die AZ-Bestimmung eine Wartezeit von 15 Minuten einzuhalten ist, nach welcher sich das Gleichgewicht stabil eingestellt hat und eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

Methodenbeschreibung:

15 pH - Gerät - Kalibrierung:

- Kalibriertemperatur Pufferlösungen 20° C
- Temperaturabgleich 20° C

Messung Suspension:

- 20 • Temperaturabgleich des pH - Gerätes bei 40°C
- 50 ml Suspension
 - 50 ml dest. Wasser
 - Salzsäure $c = 0,5 \text{ mol/l}$
 - Suspension auf 40° C temperieren
- 25 • Säureverbrauch nach 15 min Titrationszeit ermitteln
- Titrationsende bei pH 8,3

Methodengenauigkeit: +/- 0,1 mL Säureverbrauch

30

Bestimmung der maximalen Cholinchloridabsorption:

Prüfmittel:**A. Prüfgeräte:**

250 ml Becherglas hohe Form

5 Spatel

Präzisionswaage

B. Prüfsubstanzen:

75%ige Cholinchloridlösung [Cholinchlorid, reinst (Merck)]

10 zu prüfende Kieselsäure

Hinweis auf Kalibrierung

Die Prüflösung wird bei Neuankunft vergleichend zur bis dato verwandten Qualität geprüft.

Die Waagen werden vor Gebrauch auf Funktionalität geprüft sowie jährlich gewartet.

15

Durchführung:

10 g der zu prüfenden Trägerkieselsäure werden in ein 250 ml Becherglas hohe Form
20 eingewogen und tropfenweise unter Rühren mit dem Spatel 75%ige Cholinchloridlösung
zugegeben. Durch ständiges Beobachten der Mischung wird überprüft, wann die maximale
Aufnahme erreicht ist. Bei genauer Betrachtung lassen sich weiße Kieselsäureteilchen
erkennen, die sich von wachsartigen (gesättigten) Teilchen deutlich abheben. Die maximale
Cholinchloridaufnahme ist erreicht, wenn sich keine unbeladenen Teilchen mehr in der
25 Mischung befinden und diese noch nicht wachsartig/schmierend ist.

Auswertung:

$$\text{Max. Cholinchloridaufnahme in g/100g} = \frac{(a-10) \times 100}{10}$$

30

a = Gesamtgewicht

G.

Patentansprüche:

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Daten:

	BET-Oberfläche	50 bis 700 m ² /g
5	DBP-Aufnahme	100 bis 450 g/100 g
	Cholinchloridaufnahme	150 bis 400 g/100 g (75 Gew.-% wässrige Lösung)
	CTAB-Oberfläche	50 bis 350 m ² /g
	DBP/Cholinchloridaufnahme	kleiner 1,07.

10 2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Fällungskieselsäure zwischen 0,01 und 26 Gew.-% eines Elektrolyten enthält.

15 3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Fällungskieselsäure zwischen 1 und 50 Gew.-% Metallionen aus der Gruppe Al,
Mg, Ca, Ti, Zr, Fe enthält.

20 4. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zusätzlich gekennzeichnet durch
eine modifizierte Searszahl von mindestens 20.

25 5. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure durch

- Vorlegen von wässriger Silikatlösung
- gleichzeitiges Zudosieren einer wässrigen Silikatlösung und einer Lewis und/oder Brønsted-Säure
- Rücksäuern bis zu einem pH von 7-3,0
- Filtration
- Trocknung,

30 dadurch gekennzeichnet,
dass die Zudosierung der wässrigen Silikatlösung und der Lewis und/oder Brønsted-Säure
unter Aufrechterhaltung einer konstanten Alkalizahl von mindestens 1 erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkalizahl mindestens 15 beträgt.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor oder während der gleichzeitigen Zugabe von wässriger Silikatlösung und Lewis-
und/oder Brønsted-Säure ein Elektrolyt zugegeben wird.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor oder während der gleichzeitigen Zugabe von wässriger Silikatlösung und Lewis
und/oder Brønsted-Säure Ionen aus der Gruppe Al, Ti, Tr, Fe, Mg oder Ca zugegeben
werden.

15

9. Verwendung der Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Trägermaterial
für Futtermitteladditive, chemische Zwischenprodukte oder in der Waschmittelindustrie.

20

10. Verwendung der Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Träger für
Ameisensäure, Propionsäure, Milchsäure, Phosphorsäure, Cholinchloridlösung,
Pflanzenextrakten, Melaminharze, Lackadditive, Duftstoffe oder Detergentien.

25

11. Verwendung der Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in
Elastomeren/Kunststoffen, Batterieseparatoren, Zahnpasten, Katalysatorträgern oder als
Flockungshilfsmittel.

Zusammenfassung:

Fällungskieselsäure oder Silikate, erhältlich durch saure Fällung von wässrigen Silikatlösungen unter Beibehaltung einer konstanten Alkalizahl von mindestens 1.

5

Verwendung als Trägermaterial, z. B. für Cholinchlorid. (k